

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 845 647**

51 Int. Cl.:

C10G 45/58 (2006.01)

C07C 51/353 (2006.01)

C07C 51/367 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2016 E 16207465 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2020 EP 3342843**

54 Título: **Mejora de cetoácido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2021

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**TIITTA, MARJA y
LINDBLAD, MARINA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 845 647 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mejora de cetoácido

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para mejorar cetoácido a intermedios para la industria química y de combustibles, intermedios obtenidos mediante el método y al uso de estos intermedios. El método específicamente está relacionado con la dimerización y/u oligomerización de cetoácido para obtener un producto mejorado (intermedio).

Antecedentes técnicos

El documento WO 2015/144856 A1 desvela un método para mejorar cetoácido usando un sistema catalítico de óxido de metal sólido.

Perego et al., Microporous and Mesoporous Materials, 144 (2011), 29-39 desvelan zeolitas y materiales mesoporosos, por ejemplo, para la conversión de materiales de tipo hidrocarburo y para reacciones de transesterificación.

CR Patil et al., Catalysis Communications 42 (2014) 188-191, desvelan "Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro-mesoporous H/BEA zeolite derivatives".

El documento US 2016/0264876 A1 desvela gasolina preparada a partir de ácido levulínico derivado de biomasa.

Sumario de la invención

Aunque la técnica anterior desvela varios métodos para mejorar cetoácido y estos métodos consiguen resultados razonables, todavía existe la necesidad de procesos mejorados que permitan un mejor rendimiento. Específicamente, se desea conseguir un control de producto simple con alta selectividad y alta rotación incluso a baja temperatura mientras se evita la desactivación rápida del sistema catalítico.

La presente invención se define en las reivindicaciones independientes. Otras realizaciones beneficiosas se exponen en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención se refiere a un método para producir intermedio adecuado para la producción de combustible y/o productos químicos, el método que comprende proporcionar una materia prima que comprende al menos un cetoácido, en el que un cetoácido tiene un grupo funcional carbonilo y un grupo funcional ácido carboxílico, en el que el grupo funcional carbonilo puede ser un grupo funcional ceto o un grupo funcional aldehído y el ácido carboxílico puede ser un ácido libre o un derivado de ácido, y dimerizar y/u oligomerizar el al menos un cetoácido en la materia prima en presencia de un catalizador heterogéneo para obtener un producto dimérico/oligomérico, en el que el catalizador heterogéneo comprende una zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa, en la que la etapa de dimerización/oligomerización es una etapa de oligomerizar el al menos un cetoácido en la materia prima en presencia del catalizador heterogéneo para obtener un producto oligomérico que comprende al menos oligómeros y opcionalmente comprende otros productos de reacción, tales como dímeros, y/o compuestos sin reaccionar, tales como monómeros, en los que la etapa de dimerización/oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el intervalo de 120 °C a 250 °C.

Preferiblemente, la etapa de dimerización/oligomerización se lleva a cabo de manera que no se produzcan otras reacciones de manera significativa, tales como hidrogenación.

Preferiblemente, no se soporta ningún metal sobre el catalizador.

Preferiblemente, no se soporta ningún metal sobre la zeolita.

Preferiblemente, no se soporta ningún metal que tenga actividad hidrogenante sobre el catalizador.

Preferiblemente, la materia prima comprende al menos un γ -cetoácido.

Preferiblemente, la materia prima comprende además un cetoácido o cetoácidos distintos de los γ -cetoácidos.

Preferiblemente, la materia prima comprende γ -cetoácido(s) como único cetoácido(s).

Preferiblemente, la materia prima comprende al menos ácido levulínico (AL).

Se prefiere que el contenido de ácido levulínico en la materia prima en relación con todos los cetoácidos en la

5 materia prima sea de al menos el 20 % en peso, preferiblemente al menos el 25 % en peso, al menos el 30 % en peso, al menos el 35 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos el 45 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso, al menos el 60 % en peso, al menos el 65 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 97 % en peso, o al menos el 99 % en peso.

10 Se prefiere que el contenido de al menos un cetoácido en la materia prima sea de al menos el 20 % en peso, preferiblemente al menos el 30 % en peso, al menos el 35 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos al menos el 45 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso, al menos el 60 % en peso, al menos el 65 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 97 % en peso, o al menos el 98 % en peso.

15 La etapa de dimerización/oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el intervalo de 120 °C a 250 °C. La temperatura de reacción es preferiblemente de 125 °C o más, 130 °C o más, 140 °C o más, 145 °C o más, 145 °C o más, o 150 °C o más. Además, la temperatura de reacción es preferiblemente de 245 °C o menos, 240 °C o menos, 230 °C o menos, 220 °C o menos, 215 °C o menos o 210 °C o menos, en la que, en una realización, la temperatura de reacción puede estar en el intervalo de 150 °C a 250 °C, en la que específicamente cuando se dimeriza/oligomeriza AL (la materia prima contiene al menos el 50 % en peso de AL con respecto a todos los materiales que contienen grupos carbonilo), la temperatura de reacción puede estar en el intervalo de 175 °C a 225 °C.

20 Es preferible que la etapa de dimerización/oligomerización se lleve a cabo a una WHSV (g materia prima/g catalizador/hora) [h⁻¹] de 0,05 o más, 0,10 o más, 0,15 o más, 0,18 o más, 0,20 o más, o 0,22 o más, y preferiblemente 10,00 o menos, o preferiblemente 5,00 o menos, 4,00 o menos, 3,00 o menos, 2,50 o menos, 2,00 o menos, 1,50 o menos, 1,30 o menos, 1,00 o menos, 0,80 o menos, 0,60 o menos, 0,50 o menos, 0,40 o menos.

30 Es preferible que la etapa de dimerización/oligomerización se lleve a cabo a una presión (absoluta) de 0,5 a 50 bar (50-5000 kPa), preferiblemente 0,5 bar (50 kPa) o más, 0,6 bar (60 kPa) o más, 0,8 bar (80 kPa) o más, 0,9 bar (90 kPa) o más, o 1,0 bar (100 kPa) o más, preferiblemente 50,0 bar (5000 kPa) o menos, 40,0 bar (4000 kPa) o menos, 35,0 bar (3500 kPa) o menos, 30,0 bar (3000 kPa) o menos, 25,0 bar (2500 kPa) o menos, 22,0 bar (2200 kPa) o menos, o 20,0 bar (2000 kPa) o menos, específicamente preferiblemente a una presión (absoluta) en el intervalo de 0,5 a 20 bar (50-2000 kPa).

35 Preferiblemente, la etapa de dimerización/oligomerización se lleva a cabo en presencia de un gas portador.

Preferiblemente, la materia prima comprende un disolvente.

40 El método comprende además preferiblemente una etapa de hidrogenación para hidrogenar el producto dimérico/oligomérico intermedio para obtener un producto dimérico/oligomérico hidrogenado.

45 Preferiblemente, la materia prima comprende cetona(s) (incluyendo aldehído(s)) y la etapa de dimerización y/u oligomerización da como resultado dímeros mixtos y/o oligómeros mixtos de cetoácido y cetona, en el que la cetona o cetonas no son cetoácidos. El contenido de cetona(s) es preferiblemente del 0 al 70 % en peso, preferiblemente de al menos el 5 % en peso, al menos el 10 % en peso, al menos el 15 % en peso, al menos el 20 % en peso, al menos el 25 % en peso, al menos el 30 % en peso, o al menos el 35 % en peso con respecto a la suma del cetoácido(s) y cetona(s) que es del 100 % en peso, preferiblemente del 65 % en peso o menos, del 60 % en peso o menos, del 55 % en peso o menos, o del 55 % en peso o menos en relación con la suma del cetoácido(s) y cetona(s) que es del 100 % en peso.

50 Preferiblemente, la zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa tiene un área superficial específica en el intervalo de 400-1400 m²/g, preferiblemente de 500-1200 m²/g.

55 Preferiblemente, la zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa comprende una matriz mesoporosa seleccionada del grupo M41S, preferiblemente una matriz mesoporosa seleccionada entre MCM-41 o MCM-48.

Preferiblemente, la zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa comprende una zeolita de poro medio seleccionada entre zeolitas MFI, MTT, TON, AEF, MWW y FER o una zeolita de poros grandes seleccionada entre zeolitas BEA, FAU, MOR, preferiblemente la zeolita es zeolita MFI, MTT, AEF, BEA, MWW o MOR.

60 Preferiblemente, la matriz mesoporosa es MCM-41 o MCM-48 y la zeolita es zeolita MFI o BEA o MWW o MOR.

El catalizador heterogéneo puede estar en forma protonada o catiónica.

65 Preferiblemente, el catalizador heterogéneo comprende del 90-10 % en peso de la zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa y del 10-90 % en peso de un vehículo.

Preferiblemente, el contenido de oligómeros es del 20 % en peso o más, preferiblemente del 25 % en peso o más, del 30 % en peso o más, del 35 % en peso o más, del 40 % en peso o más, del 45 % en peso o más, del 50 % en peso o más, del 55 % en peso o más, del 60 % en peso o más, del 65 % en peso o más, del 70 % en peso o más, del 75 % en peso o más, o del 80 % o más con respecto a la suma de dímeros y oligómeros en el producto dimérico/oligomérico.

La presente invención se refiere además a un método para producir un combustible. El método comprende producir un producto dimérico/oligomérico hidrogenado como se ha explicado anteriormente, sometiendo opcionalmente el producto dimérico/oligomérico hidrogenado a un procesamiento adicional por destilación y/o isomerización, y mezclando el producto dimérico/oligomérico hidrogenado, que opcionalmente se procesa adicionalmente por destilación y/o isomerización, con otros componentes de combustible para proporcionar una mezcla de combustible diesel o una mezcla de combustible de aviación.

El método para producir un combustible comprende preferiblemente mezclar el producto dimérico/oligomérico hidrogenado, que opcionalmente se procesa adicionalmente por destilación y/o isomerización, con otros componentes de combustible para proporcionar una mezcla de combustible diesel.

El método de producción de un combustible comprende preferiblemente mezclar el producto dimérico/oligomérico hidrogenado, que opcionalmente se procesa adicionalmente mediante destilación y/o isomerización, con otros componentes de combustible para proporcionar una mezcla de combustible de aviación (combustible para aviones).

La presente invención se refiere además al uso de un catalizador heterogéneo que comprende una zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa para dimerizar y/u oligomerizar un cetoácido o una mezcla de cetoácidos.

El catalizador heterogéneo se usa preferiblemente en el método para producir un intermedio según la presente invención.

La presente memoria descriptiva desvela además el uso del intermedio obtenible mediante el método para producir un intermedio como materia prima renovable en la industria química. El intermedio se puede utilizar como materia prima renovable en la producción de polímeros. Alternativamente, el intermedio se puede utilizar como materia prima renovable en la producción de productos químicos finos.

Descripción detallada de la invención

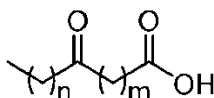
La invención se explica ahora en detalle con referencia a realizaciones específicas. Cabe señalar que cualquier característica de las realizaciones puede combinarse con cualquier característica de otra realización, siempre que dicha combinación no dé lugar a una contradicción.

El método para producir intermedio de acuerdo con la presente invención comprende una etapa de preparación para proporcionar una materia prima que comprende al menos un cetoácido, y una etapa de oligomerización de al menos un cetoácido en la materia prima en presencia de un catalizador heterogéneo para obtener un producto dimérico/oligomérico (etapa de dimerización/oligomerización). El catalizador heterogéneo de la presente invención comprende una zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa.

Materia prima

La materia prima en el método de la presente invención comprende al menos un cetoácido. Los cetoácidos son moléculas orgánicas que tienen tanto un grupo funcional ceto ($>C=O$) como un grupo funcional ácido carboxílico. El ácido carboxílico puede estar presente como ácido libre ($COOH$) o en forma de un derivado de ácido, tal como un carboxilato (COO^-), un éster o un anhídrido. El éster puede ser un alquil éster que incluye alquilo ramificado, cíclico y sustituido. Además, en la presente invención, los cetoácidos incluyen realizaciones en las que la función ceto es una función aldehído ($-CH=O$).

En la presente invención, el cetoácido puede ser, por ejemplo, un α -cetoácido (tal como ácido pirúvico, ácido oxaloacético y ácido α -cetoglutárico), β -cetoácido (tal como ácido acetoacético), γ -cetoácido (tal como ácido levulínico), o δ -cetoácido. El cetoácido puede tener más de una función ceto y más de una función ácido carboxílico. Preferiblemente, el cetoácido solo tiene (exactamente) una función ceto y (exactamente) una función ácido carboxílico. El esquema 1 ilustra cetoácidos a modo de ejemplo que tienen una función ceto y una función ácido carboxílico.



Esquema 1

El al menos un cetoácido puede ser un cetoácido de acuerdo con el esquema 1 donde n y m son cada uno

independientemente un número entero de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10. Preferiblemente, la materia prima comprende al menos un γ -cetoácido ($m=2$). En particular preferiblemente, la materia prima comprende al menos ácido levulínico ($m=2, n=0$). La materia prima puede contener (exactamente) un cetoácido o puede contener al menos un cetoácido además de otros cetoácidos.

5 Si está presente más de un cetoácido en la materia prima, es preferible que al menos uno, preferiblemente cada uno de ellos, esté representado por el esquema 1 anterior (en el que m y n son cada uno independientemente un número entero en el intervalo de 0 a 10). Si la materia prima contiene más de un cetoácido, el producto dimérico/oligomérico puede ser un dímero mixto y/o un oligómero mixto formado por al menos dos cetoácidos diferentes. Preferiblemente, al menos uno de los más de un cetoácido es un γ -cetoácido.

15 Aunque el método de la presente invención funciona con cualquiera de los cetoácidos descritos anteriormente, es preferible que la materia prima contenga al menos ácido levulínico. Específicamente, el ácido levulínico está fácilmente disponible en grandes cantidades a partir de biomasa. Además, el ácido levulínico muestra una buena reactividad y la distribución del producto obtenido oligomerizando/dimerizando el ácido levulínico es favorable para su uso en muchos campos, como la industria de combustibles y la industria química.

20 Cuando la materia prima comprende al menos ácido levulínico, el contenido de ácido levulínico en la materia prima con respecto a todos los cetoácidos en la materia prima es preferiblemente de al menos el 20 % en peso. El contenido puede ser de al menos el 25 % en peso, al menos el 30 % en peso, al menos el 35 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos el 45 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso, al menos el 60 % en peso, al menos el 65 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 97 % en peso, o al menos el 99 % en peso.

25 El contenido del al menos un cetoácido en la materia prima, es decir, en relación con la materia prima en su conjunto, puede ser de al menos el 20 % en peso, preferiblemente al menos el 30 % en peso, al menos el 35 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos el 45 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso, al menos el 60 % en peso, al menos el 65 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 97 % en peso, o al menos el 98 % en peso. El resto de la materia prima puede ser un material que no sea un cetoácido. Cabe señalar que el catalizador no se considera parte de la materia prima. La materia prima puede comprender además una cetona o más de una cetona. En este caso, la etapa de dimerizar y/o oligomerizar puede dar como resultado dímeros mixtos y/u oligómeros mixtos de cetoácido(s) y cetona(s). En este contexto, la cetona es un compuesto que tiene un grupo carbonilo ($C=O$) y por lo tanto incluye cetona(s) y aldehído(s) pero que no tiene función ácido además del grupo carbonilo (preferiblemente sin ninguna función ácido en absoluto). En otras palabras, la cetona no es un cetoácido.

40 La materia prima puede comprender un disolvente. El disolvente en la presente invención es un disolvente que es adecuado para disolver al menos uno de los reactivos en la etapa de dimerización/oligomerización, preferiblemente al menos un cetoácido. El disolvente puede estar presente en la materia prima (en relación con la materia prima como un todo) preferiblemente en una cantidad del 60 % en peso o menos, el 50 % en peso o menos, el 40 % en peso o menos, el 35 % en peso o menos, el 30 % en peso o menos, el 25 % en peso o menos, el 20 % en peso o menos, el 15 % en peso o menos, el 10 % en peso o menos, o el 5 % en peso o menos. Dado que no se requiere la presencia de un disolvente para llevar a cabo la reacción, es posible que no esté presente ningún disolvente (0 % en peso). En cualquier caso, el disolvente es un compuesto que no reacciona con el cetoácido en las condiciones de la reacción de dimerización/oligomerización.

50 **Etapas de dimerización/oligomerización**

En la presente invención, el al menos un cetoácido está dimerizado y/u oligomerizado.

55 Aunque no se desea estar limitado por la teoría, se cree que la dimerización/oligomerización procede a través de una reacción o reacciones de acoplamiento C-C de tipo cetonización o condensación aldólica. De todos modos, se conocen en la técnica muchas reacciones de acoplamiento C-C, y el experto en la materia podría identificar dichas reacciones de acoplamiento C-C basándose en las condiciones de reacción proporcionadas. En particular, las reacciones de acoplamiento C-C pueden ser reacciones que se desarrollan a través de un enol o enolato intermedio.

60 En la presente invención, la dimerización/oligomerización es una oligomerización. Es decir, la reacción da como resultado la formación de al menos oligómeros. En el contexto de la presente invención, los oligómeros son trímeros o superiores, específicamente trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros, con preferencia principalmente (más del 50 % en peso con respecto a todos los oligómeros) trímeros y tetrámeros. Los oligómeros pueden ser homooligómeros (constituidos por un tipo de cetoácido) o heterooligómeros/oligómeros mixtos (constituidos por diferentes tipos de reactivos, por ejemplo, dos cetoácidos diferentes o tres cetoácidos diferentes). En el caso de oligómeros mixtos, el producto oligomérico puede contener una mezcla de diferentes oligómeros mixtos. Específicamente, el contenido de oligómeros es preferiblemente del 20 % en peso o más, más preferiblemente del

- 25 % en peso o más, el 30 % en peso o más, el 35 % en peso o más, el 40 % en peso o más, el 45 % en peso o más, el 50 % en peso o más, el 55 % en peso o más, el 60 % en peso o más, el 65 % en peso o más, el 70 % en peso o más, el 75 % en peso o más, o el 80 % o más con respecto a la suma de dímeros y oligómeros en el producto dimérico/oligomérico. Dado que los oligómeros son una fracción de producto favorable, es preferible que su contenido en el producto (producto dimérico/oligomérico) sea alto. A diferencia de los métodos convencionales, el método de la presente invención es adecuado para conseguir altas cantidades relativas de oligómeros, incluso a temperatura moderada. Por tanto, el presente método puede producir oligómeros al tiempo que reduce el riesgo de reacciones secundarias, como la formación de coque.
- 5
- 10 Preferiblemente, la etapa de dimerización/oligomerización se lleva a cabo de manera que no tengan lugar otras reacciones de manera significativa. El hecho de que *"se lleva a cabo de manera que no tengan lugar otras reacciones de manera significativa"* significa que las condiciones de reacción y los reactivos/catalizador se seleccionan de manera que se promueva la dimerización/oligomerización y no se promueva activamente ninguna otra reacción.
- 15
- Por ejemplo, es particularmente preferible que no se lleve a cabo ninguna hidrogenación en la etapa de dimerización/oligomerización. Es decir, la reacción de dimerización/oligomerización funciona bien sin hidrogenación. Sin embargo, un pequeño grado de hidrogenación no es perjudicial para la reacción. Si, por el contrario, se utiliza mucho la hidrogenación, la producción de oligómeros disminuye y los productos de reacción más habituales serían los dímeros. Por consiguiente, especialmente cuando se centra en la producción de oligómeros, es preferible que las condiciones de reacción se seleccionen de manera que no se promueva activamente ninguna reacción de hidrogenación. Esto significa que las condiciones de reacción evitan específicamente la presencia combinada de un catalizador de hidrogenación y gas hidrógeno.
- 20
- 25 Esto se puede conseguir por varios medios. Por ejemplo, es posible que ningún metal que tenga actividad hidrogenante esté soportado sobre la zeolita del catalizador. De manera similar, es posible que no haya ningún metal sobre la zeolita y/o el catalizador.
- 30 Al evitar las reacciones secundarias (incluida la hidrogenación), la reacción de dimerización/oligomerización puede desarrollarse sin problemas, de forma predecible y con alta conversión y alta selectividad.
- La etapa de dimerización/oligomerización puede llevarse a cabo bajo cualquier condición adecuada de temperatura, presión, WHSV (o relación materia prima/catalizador), etc. y puede llevarse a cabo en un reactor de flujo o en un reactor de tipo discontinuo.
- 35
- De acuerdo con la presente invención, la temperatura de reacción está en el intervalo de 120 °C a 250 °C. La temperatura de reacción es preferiblemente de 125 °C o más, 130 °C o más, 140 °C o más, 145 °C o más, 145 °C o más, o 150 °C o más. Además, la temperatura de reacción es preferiblemente de 245 °C o menos, 240 °C o menos, 230 °C o menos, 220 °C o menos, 215 °C o menos o 210 °C o menos. En una realización, la temperatura de reacción puede estar en el intervalo de 150 °C a 250 °C. Específicamente, cuando se dimeriza/oligomeriza AL, la temperatura de reacción puede estar en el intervalo de 175 °C a 225 °C.
- 40
- La WHSV [1/h] puede ser preferiblemente de 0,05 o más, 0,10 o más, 0,15 o más, 0,18 o más, 0,20 o más, o 0,22 o más, y preferiblemente de 10,00 o menos, o preferiblemente de 5,00 o menos, 4,00 o menos, 3,00 o menos, 2,50 o menos, 2,00 o menos, 1,50 o menos, 1,30 o menos, 1,00 o menos, 0,80 o menos, 0,60 o menos, 0,50 o menos, o 0,40 o menos.
- 45
- De forma adecuada, la etapa de dimerización/oligomerización se puede llevar a cabo a una presión (absoluta) de 0,5 a 50 bar (50-5000 kPa), preferiblemente 0,5 bar (50 kPa) o más, 0,6 bar (60 kPa) o más, 0,8 bar (80 kPa) o más, 0,9 bar (90 kPa) o más, o 1,0 bar (100 kPa) o más, preferiblemente 50,0 bar (5000 kPa) o menos, 40,0 bar (4000 kPa) o menos, 35,0 bar (3500 kPa) o menos, 30,0 bar (3000 kPa) o menos, 25,0 bar (2500 kPa) o menos, 22,0 bar (2200 kPa) o menos, o 20,0 bar (2000 kPa) o menos, específicamente preferiblemente a una presión (absoluta) en el intervalo de 0,5 a 20 bar (50-2000 kPa).
- 50
- 55 La etapa de dimerización/oligomerización puede realizarse en presencia de un gas portador. El gas portador no forma parte de la materia prima. El gas portador puede ser gas nitrógeno, gas argón, gas helio u otro de los gases nobles, gas dióxido de carbono o gas que se comporta de forma inerte a las condiciones de reacción de la presente invención o sus mezclas, por ejemplo. El gas portador puede usarse para expulsar productos de reacción gaseosos o volátiles y, por tanto, es adecuado para desplazar la reacción hacia el lado del producto. Por tanto, es preferible la presencia de gas portador. Sin embargo, es posible que no se utilice gas portador.
- 60
- La etapa de dimerización/oligomerización da como resultado un dímero y/o un producto oligomérico. Este producto dimérico/oligomérico se puede usar directamente como intermedio de la presente invención o se puede purificar y/o procesar adicionalmente para dar el intermedio de la presente invención. Dependiendo de las condiciones de uso reales, puede ser deseable una purificación del producto dimérico/oligomérico. Específicamente, si se producen oligómeros mixtos (lo que generalmente da como resultado la formación de múltiples oligómeros mixtos diferentes),
- 65

es deseable purificar el producto resultante (es decir, separar los respectivos tipos de oligómeros) cuando el uso previsto es, por ejemplo, la producción de productos químicos finos. Por otro lado, cuando se producen combustibles, las mezclas pueden someterse a hidrogenación sin purificación/separación previa, ya que los combustibles suelen estar compuestos por mezclas de compuestos.

5

Catalizador heterogéneo

El catalizador heterogéneo de la presente invención comprende una zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa.

10

El catalizador de la presente invención muestra una reactividad excepcionalmente alta junto con una estabilidad excepcionalmente alta, específicamente estabilidad hidrotérmica. Además, a diferencia de los catalizadores convencionales, como los catalizadores de RIE (resina de intercambio iónico), el catalizador de la presente invención es adecuado para promover la oligomerización de cetoácidos a baja temperatura, mientras que los catalizadores de Pd-RIE (Pd soportado sobre RIE) generalmente solo promueven reacción de dimerización de cetoácido(s).

15

Un catalizador como se emplea en la presente invención se describió previamente en el documento WO 2006/070073 A1, cuyo contenido se incorpora a la presente invención como referencia en su totalidad. En el documento WO 2006/070073 A1, este catalizador se describió como particularmente adecuado para procesar hidrocarburos (por ejemplo, isomerización de alcanos y oligomerización de alquenos) a temperaturas elevadas. Los inventores de la presente invención encontraron ahora que este catalizador es adecuado para la dimerización/oligomerización de cetoácido(s), es decir, que el catalizador es reactivo y estable en las condiciones requeridas para dicha reacción. Los inventores descubrieron sorprendentemente que este catalizador no solo es adecuado para dichas reacciones, sino que el catalizador en realidad proporciona un mejor rendimiento que cualquier otro catalizador probado.

20

25

En un catalizador como se ha explicado anteriormente, hay paredes amorfas, poros bien ordenados y zeolita cristalizada, zeolita que está unida químicamente a la matriz mesoporosa.

30

Aunque no se pretende estar limitados por la teoría, se supone que el catalizador de la presente invención proporciona tanto una alta reactividad como una alta estabilidad hidrotérmica al combinar material de zeolita ácido y un material de matriz mesoporosa. Es decir, mientras que el material de zeolita proporciona una alta reactividad, el material de matriz mesoporosa asegura un acceso suficiente de los reactivos al material de zeolita y además evita que se desactive el material de zeolita.

35

En la presente invención, el término material mesoporoso significa un material que tiene poros en el intervalo de mesoporos, es decir, en el intervalo de 2 a 50 nm. El material mesoporoso tiene preferiblemente poros en el intervalo de 2 a 15 nm, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 10 nm. Además, es preferible que el sistema de poros del material mesoporoso sea regular.

40

La zeolita embebida en un material mesoporoso (también denominada en el presente documento "*material mesoporoso embebido con una zeolita*") muestra una estabilidad hidrotérmica excepcional. Por consiguiente, el catalizador no es degradado por el agua generada en el transcurso de la reacción de dimerización/oligomerización incluso a las temperaturas elevadas usadas en esta reacción. Esta sorprendente propiedad no fue reconocida en el documento WO 2006/070073 A1, ya que el agua no suele estar presente en las reacciones de isomerización de los alcanos. El material mesoporoso es preferiblemente un tamiz molecular mesoporoso.

45

El material mesoporoso comprende preferiblemente una matriz mesoporosa seleccionada del grupo M41S y comprende materiales mesoporosos con sistema de poros ordenado. M41S (una familia de matrices mesoporosas ordenadas desveladas, por ejemplo, en la patente US 5.198.203 A) es un grupo de materiales de matriz mesoporosa formados en una solución acuosa con precursores de sílice y alúmina con cationes $C_iH_{2i}(CH_3)N^{+}$ ($i > 7$) en condiciones hidrotérmicas. Los miembros más conocidos de este grupo son MCM-41 hexagonal, MCM-48 cúbico y la estructura en forma de placa MCM-50. El tamaño de poro de la matriz mesoporosa se puede regular entre 2 y 10 nm y la composición puede contener sílice pura o metalosílice, por ejemplo, sílice sustituida con Al, V y Ti. Los materiales de la matriz mesoporosa del grupo M41S son amorfos por naturaleza y su sistema de poros está ordenado.

50

55

Preferiblemente, la matriz mesoporosa se selecciona entre aluminosilicatos mesoporosos conocidos como el grupo MCM-41.

60

El material mesoporoso se embebe preferiblemente con una zeolita seleccionada entre zeolitas de poro medio, que son zeolitas anulares de 10 miembros como las estructuras MFI, MTT, TON, AEF, MWW y FER, y zeolitas de poros grandes, que son zeolitas anulares de 12 miembros como las estructuras BEA, FAU y MOR (para una clasificación detallada de zeolitas y zeotipos, ambos denominados zeolitas en la presente invención, consulte "Advanced Zeolite Science and Applications", primera edición, ISBN 9780444820013, páginas 329 a 331, puntos 1 y 2, que se incorporan en el presente documento como referencia). Ejemplos de dichos grupos de zeolitas son ZSM-5, ZSM-23,

65

ZSM-22, SAPO-I 1, MCM-22, ferrierita, zeolitas beta, Y y X y mordenita. Preferiblemente, la zeolita es zeolita MFI, MTT, AEF, MWW, MOR o BEA. La zeolita embebida en un material mesoporoso contiene preferiblemente el 0,01-10 % en peso de aluminio (Al).

5 El catalizador heterogéneo comprende preferiblemente la zeolita embebida en un material mesoporoso y también un vehículo. El vehículo se selecciona preferiblemente de la lista que consiste en alúmina, sílice, arcilla y cualquier otro vehículo según el estado de la técnica y sus combinaciones. Preferiblemente, el vehículo comprende alúmina o sílice. La cantidad de vehículo puede estar en el intervalo del 10 al 90 % en peso, calculado sobre el peso total del catalizador.

10 El patrón de difracción de rayos X en polvo de la zeolita embebida en un material mesoporoso muestra preferiblemente una matriz mesoporosa y estructuras de zeolita. La dimensión de la celda unitaria de la zeolita varía con la cantidad de Al en el material catalítico. El tamaño de la celda unitaria disminuye con la cantidad de Al, de 1,982 nm en un material que contiene el 0,2 % en peso de Al a 1,972 nm en un material que contiene el 3,9 % en peso de Al, cuando el tipo de zeolita era MFI (el código del material es MM5). El cambio en el tamaño de la celda unitaria es opuesto a los cambios observados en las zeolitas en general.

15 El número total de sitios ácidos puede medirse por la capacidad del material catalítico para unirse a moléculas de base fuerte, como amoníaco o piridina. La acidez total puede medirse mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD) y la acidez de Bronsted y Lewis mediante espectroscopía infrarroja de piridina (FTIR).

20 La acidez de la zeolita embebida en un material mesoporoso se puede adaptar a la cantidad de Al introducido en la estructura y modificando el contenido de aluminio (Al) en las fases de zeolita, MCM-41 y MM.

25 La matriz mesoporosa embebida con una zeolita se puede fabricar utilizando el método descrito en el documento WO 2006/070073 A1.

30 La zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa tiene preferiblemente un área superficial específica (medición de adsorción de N₂) en el intervalo de 400-1400 m²/g, preferiblemente de 500-1200 m²/g. La zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa comprende preferiblemente una matriz mesoporosa seleccionada del grupo M41S, preferiblemente una matriz mesoporosa seleccionada entre MCM-41 o MCM-48. Además, la zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa comprende preferiblemente una zeolita de poro medio seleccionada entre zeolitas MFI, MTT, TON, AEF, MWW y FER o una zeolita de poros grandes seleccionada entre zeolitas BEA, FAU, MOR, preferiblemente la zeolita es zeolita MFI, MTT, AEF, BEA, MWW o MOR. La matriz mesoporosa puede ser MCM-41 o MCM-48 y la zeolita puede ser zeolita MFI o BEA o MWW o MOR.

35 El catalizador heterogéneo puede estar en forma protonada, forma catiónica o modificado con metal. Preferiblemente, el catalizador heterogéneo comprende el 90-10 % en peso de la zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa y el 10-90 % en peso de un vehículo.

Hidrogenación del producto dimérico/oligomérico

45 El producto dimérico y/u oligomérico de la presente invención, el producto de la etapa de dimerización/oligomerización, puede someterse a un tratamiento de hidrogenación para proporcionar un producto dimérico/oligomérico hidrogenado. Este producto dimérico/oligomérico hidrogenado se puede usar como el intermedio de la presente invención, preferiblemente tal como está, pero se puede someter a un tratamiento opcional de separación y/o purificación.

50 El producto dimérico/oligomérico hidrogenado es preferiblemente un material hidrocarbonado (que consta de átomos de carbono y átomos de hidrógeno), aunque puede comprender cantidades menores (hasta el 10 % en peso, preferiblemente como máximo el 5 % en peso, como máximo el 3 % en peso o como máximo el 2 % en peso) de impurezas (tales como compuestos oxigenados). El material hidrocarbonado puede ser una mezcla de diferentes hidrocarburos. El material de hidrocarburo preferiblemente comprende principalmente (50 % en peso o más, preferiblemente 70 % en peso o más) alcano(s), que pueden ser lineales o ramificados, y preferiblemente son principalmente (50 % en peso o más, preferiblemente 70 % en peso o más) ramificados. El material de hidrocarburo se puede utilizar como combustible de aviación (combustible para aviones) y/o como combustible diesel.

55 El tratamiento de hidrogenación puede ser cualquier tratamiento de hidrogenación convencional conocido en la técnica, tal como hidrodeseoxigenación (HDO) usando gas hidrógeno y un catalizador de HDO. El tratamiento de hidrogenación puede ser un tratamiento de 1 etapa, 2 etapas o de varias etapas (más de 2 etapas).

60 El catalizador HDO empleado en una etapa de hidrodeseoxigenación puede comprender un metal de hidrogenación sobre un soporte, como por ejemplo un catalizador HDO seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos. La etapa de hidrodeseoxigenación puede realizarse, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C y a una presión en el intervalo de 10 a 150 bar (1000-15.000 kPa).

El agua y los gases ligeros pueden separarse del producto HDO con cualquier medio convencional, como la destilación. Después de la eliminación de agua y gases ligeros, el producto HDO, producto dimérico/oligomérico hidrogenado, puede fraccionarse en una o más fracciones adecuadas para su uso como componente de combustible de aviación, aceite base o componentes diesel. El fraccionamiento se puede realizar por cualquier medio convencional, como destilación. Opcionalmente, parte del producto de la etapa HDO puede reciclarse y combinarse con la alimentación del reactor HDO.

El producto HDO, producto dimérico/oligomérico hidrogenado, puede someterse además a un tratamiento de isomerización.

El producto HDO, producto dimérico/oligomérico hidrogenado, que opcionalmente se procesa adicionalmente, por ejemplo, mediante destilación y/o isomerización, se puede mezclar con otros componentes de combustible para proporcionar una mezcla de combustible diesel o una mezcla de combustible de aviación.

Uso

La presente invención proporciona además el uso de un catalizador heterogéneo que comprende una zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa.

Preferiblemente, el catalizador es como se define bajo el encabezado "*Catalizador heterogéneo*" anterior. Además, el uso comprende preferiblemente usar el catalizador en un método de acuerdo con la presente invención. En otras palabras, es preferible que en el uso de la presente invención se empleen el mismo catalizador, reactivos y/o condiciones de reacción que se han descrito anteriormente.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante ejemplos. Sin embargo, cabe señalar que la invención no pretende limitarse a las realizaciones a modo de ejemplo presentadas en los Ejemplos. Los Ejemplos usaron ácido levulínico (AL) puro como una realización del al menos un cetoácido, ya que este material estaba fácilmente disponible en gran cantidad.

Ejemplo 1

El AL se sometió a reacción sobre un catalizador que comprendía β -zeolita embebida en un material MCM-41 mesoporoso en un reactor de flujo a una temperatura de 200 °C, una WHSV de 0,5 h⁻¹ y una presión de 1 bar (100 kPa) (absoluta) bajo corriente de nitrógeno. La corriente de producto (fracción orgánica) se analizó mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) y GPC (cromatografía de permeación en gel). La cantidad cuantitativa de ácido levulínico (AL) y gamma-valerolactona (GVL) se determinó por HPLC y la cantidad relativa de dímeros y oligómeros de AL se obtuvo a partir de datos de GPC. La comparación de la selectividad del catalizador para la formación de oligómeros se realizó a niveles de conversión de AL similares. A los niveles de conversión estudiados, la cantidad de formación de gas y agua fue menor y se omitió cuando se estimó la cantidad total de dímeros y oligómeros.

La corriente de producto contenía el 18 % en peso de dímero de AL, el 15 % en peso de oligómero de AL y el 67 % en peso de AL (monómero).

Ejemplo 2 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que se usó Pt-Beta (Pt soportado sobre β -zeolita) como catalizador y se aumentó la presión a 20 bar (2000 kPa) (absoluta). La corriente de producto se analizó como en el Ejemplo 1. La corriente de producto contenía el 21 % en peso de dímero de AL, el 13 % en peso de GVL y el 66 % en peso de AL (monómero).

Ejemplo 3 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 2 con la excepción de que se usó óxido de wolframio soportado sobre zirconia (WO₃/ZrO₂) como catalizador y la temperatura se aumentó a 220 °C. La corriente de producto se analizó como en el Ejemplo 1. La corriente de producto contenía el 23 % en peso de dímero de AL, el 4 % en peso de oligómero de AL y el 73 % en peso de AL (monómero) así como cantidades insignificantes de GVL (<1 % en peso).

Ejemplo 4 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 2 con la excepción de que se usó un catalizador RIE de intercambio catiónico fuerte que soporta Pd (Amberlyst CH43) como catalizador y la temperatura se redujo a 120 °C. La corriente de producto se analizó como en el Ejemplo 1. La corriente de producto contenía el 32 % en peso de dímero de AL, el 5 % en peso

de GVL y el 63 % en peso de AL (monómero).

Las condiciones de reacción y los resultados de las pruebas de los ejemplos 1 a 4 se resumen en la siguiente tabla:

5

Tabla 1:

Ejemplo	Catalizador	T, °C	p, bar	WHSV, h ⁻¹	AL, % en peso	GVL, % en peso	Dímeros, % en peso	Oligómeros, % en peso
1	MM-Beta	200	1	0,5	67	0	18	15
2	Pt-Beta	200	20	0,5	66	13	21	0
3	WO ₃ /ZrO ₂	220	20	0,5	73	<1	23	4
4	Pd-RIE	120	20	0,5	63	5	32	0

Como puede verse a partir de los resultados anteriores, el método de la presente invención proporciona altas tasas de conversión y alta selectividad de oligómeros incluso a una temperatura relativamente baja de 200 °C.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un intermedio adecuado para la producción de combustible y/o de productos químicos, comprendiendo el método
- 5 proporcionar una materia prima que comprende al menos un cetoácido, y dimerizar y/u oligomerizar el al menos un cetoácido en la materia prima en presencia de un catalizador heterogéneo para obtener un producto dimérico/oligomérico, en donde el catalizador heterogéneo comprende una zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa, en donde la etapa de dimerizar/oligomerizar es una etapa de oligomerizar el al menos un cetoácido en la materia
- 10 prima en presencia del catalizador heterogéneo para obtener un producto oligomérico que contiene al menos oligómeros, en donde los oligómeros son trímeros o superiores, en donde la etapa de dimerización/oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el intervalo de 120 °C a 250 °C.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de dimerización/oligomerización se lleva a cabo de manera que no se produzcan otras reacciones de manera significativa, tales como hidrogenación.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la materia prima comprende al menos un γ -cetoácido.
- 20 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la materia prima comprende al menos ácido levulínico.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de ácido levulínico en la materia prima en relación con todos los cetoácidos en la materia prima es de al menos el 20 % en peso, preferiblemente de al menos el 25 % en peso, al menos el 30 % en peso, al menos el 35 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos el 45 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso, al menos el 60 % en peso, al menos el 65 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 97 % en peso, o al menos el 99 % en peso.
- 25 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido del al menos un cetoácido en la materia prima es de al menos el 20 % en peso, preferiblemente de al menos el 30 % en peso, al menos el 35 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos el 45 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso, al menos el 60 % en peso, al menos el 65 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 97 % en peso, o al menos el 98 % en peso.
- 35 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa de dimerización/oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 125 °C o más, 130 °C o más, 140 °C o más, 145 °C o más, 145 °C o más, o 150 °C o más, siendo la temperatura de reacción preferiblemente de 245 °C o menos, 240 °C o menos, 230 °C o menos, 220 °C o menos, 215 °C o menos o 210 °C o menos, en donde específicamente cuando se dimeriza/oligomeriza ácido levulínico, la temperatura de reacción está preferiblemente en el intervalo de 175 °C a 225 °C.
- 40 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además una etapa de hidrogenación para hidrogenar el producto dimérico/oligomérico para obtener un producto dimérico/oligomérico hidrogenado.
- 45 9. Un método para producir un combustible que comprende producir un producto dimérico/oligomérico hidrogenado por el método de acuerdo con la reivindicación 8, someter opcionalmente el producto dimérico/oligomérico hidrogenado a un procesamiento adicional por destilación y/o isomerización, y mezclar el producto dimérico/oligomérico hidrogenado, que opcionalmente se procesa adicionalmente mediante
- 50 destilación y/o isomerización, con otros componentes de combustible para proporcionar una mezcla de combustible diesel o una mezcla de combustible de aviación.
- 55 10. Un uso de un catalizador heterogéneo que comprende una zeolita ácida embebida en una matriz mesoporosa para oligomerizar un cetoácido o una mezcla de cetoácidos.